

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公表特許公報 (A) (11)特許出願公表番号
 特表2003-535880
 (P2003-535880A)
 (43)公表日 平成15年12月2日 (2003.12.2)

(51)IntCl. ⁷ A 61 K 7/06 7/09	識別記号 F I A 61 K 7/06 7/09	テマコード [*] (参考) 4 C 0 8 3
--	--	--------------------------------------

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

(21)出願番号 (86) (22)出願日 (85)翻訳文提出日 (86)国際出願番号 (87)国際公開番号 (87)国際公開日 (31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国 (31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国	(71)出願人 特願2002-503237(P2002-503237) 平成13年6月9日(2001.6.9) 平成14年12月19日(2002.12.19) PCT/EP01/06557 WO01/097760 平成13年12月27日(2001.12.27) 100 30 313. 7 平成12年6月20日(2000.6.20) ドイツ (DE) 101 20 306. 3 平成13年4月26日(2001.4.26) ドイツ (DE)	(72)発明者 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン HENKEL KOMMANDITGES ELLSCHAFT AUF AKTIE N ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラーゼ 67 40191 Düsseldorf, Henk el strasse 67, Germany (73)代理人 アストリート・クレーン ドイツ連邦共和国デー-40699エルクラー ト、ノルトシュトラーゼ17番 (74)代理人 弁理士 青山 葦 (外2名)
---	--	--

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 組織改良毛髪ケア剤

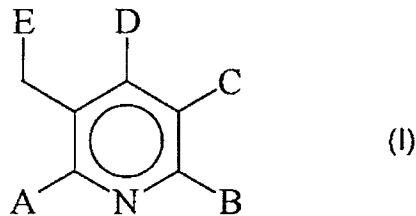
(57)【要約】

ビタミンB6誘導体、好ましくは、ピリドキシン、ピリドキサール、ピリドキサール-5'-ホスフェートおよびピリドキサンが、毛髪ケア剤中の組織改良成分としての使用に、特に、酸化または還元処理法すなわち酸化染色またはパーマネントウェーブ固定に引き続いで毛髪を後処理するために、適当である。本発明の処理は、毛髪ケラチンの融点を高め、毛髪染料の洗浄堅牢度を改良する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)：

【化1】



[式中、

AおよびBは、互いに独立に、水素、ハロゲン、C_{1~4} アルキル基、C_{3~6} シクロアルキル基、C_{1~4} モノヒドロキシアルキル基、C_{2~4} オリゴヒドロキシアルキル基、C_{1~4} アミノアルキル基、-OR基、または-NR¹R² 基を表し、基中、R¹ およびR² は、互いに独立に、水素、C_{1~4} アルキル基、C_{1~4} モノヒドロキシアルキル基を表すか、或いは、R¹ およびR² は窒素原子と共に飽和環を形成する。

Cは、-OR基、-NR¹R²基、-OP(O)(OR³)₂基、C_{1~4} モノヒドロキシアルキル基、C_{2~4} オリゴヒドロキシアルキル基、またはC_{1~4} アルキル基を表す。

Dは、-OR基、カルボキシル基、C_{1~22} アルコキシカルボニル基、ホルミル基、-CH₂OR基、または-CH₂NR₂基を表す。

Eは、-OR基、-OP(O)(OR³)₂基、C_{1~4} モノヒドロキシアルキル基、またはC_{2~4} オリゴヒドロキシアルキル基を表す。

Rは、水素、C_{1~4} アルキル基、C_{1~22} アシル基、ヒドロキシ-C_{2~22}-アシル基、C_{2~10} カルボキシアシル基、C_{3~10} オリゴカルボキシアシル基、オリゴカルボキシモノヒドロキシ-C_{3~10}-アシル基、オリゴカルボキシオリゴヒドロキシ-C_{3~10}-アシル基、C_{3~8} シクロアルキル基、C_{1~4} モノヒドロキシアルキル基、C_{2~4} オリゴヒドロキシアルキル基、或いは、ヒドロキシ基、ニトロ基またはアミノ基を有することがあるアリール基

、またはヘテロ芳香族基、 $-CH_2-CH_2-NR^1R^2$ 基 (R^1 および R^2 は前記に定義したとおりである) を表す。

R^3 は、水素または $C_{1\sim 5}$ のアルキル基を表す。]

で示されるビタミンB6誘導体、或いは、相当する生理学的に許容される塩の一つの、これら誘導体／塩を含む製剤の局所投与により、毛髪ケラチンの組織および強度並びにヘアカラーの洗浄に対する堅牢度を改良するための使用。

【請求項2】 AおよびBの二つの基の一方が水素であることを特徴とする請求項1に記載の使用。

【請求項3】 AおよびBの二つの基の一方が水素であり、他方が $C_{1\sim 4}$ アルキル基であることを特徴とする請求項1または2に記載の使用。

【請求項4】 Cが、ヒドロキシ基、 $C_{1\sim 4}$ モノヒドロキシアルキル基または $C_{2\sim 4}$ オリゴヒドロキシアルキル基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の使用。

【請求項5】 Dが、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、 $-CH_2-NR_2$ 基またはホルミル基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の使用。

【請求項6】 Eが、ヒドロキシ基または $-OP(O)(OH)_2$ 基であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の使用。

【請求項7】 ピリドキシン、ピリドキサール、ピリドキサール-5'-ホスフェートおよびピリドキサミンから成る群よりの化合物をビタミンB6誘導体として使用することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の使用。

【請求項8】 酸化または還元処理の直後に、0.05～2質量%の量で請求項1の式(I)で示される化合物を含む組成物により毛髪を後処理することを特徴とする、毛髪の酸化または還元処理方法。

【請求項9】 組成物を、酸化的染色後に毛髪ケアローションとして、またはパーマネントウェーブ固定用に使用することを特徴とする請求項8に記載の方

法。

【請求項10】 毛髪ケアローションが、

乳化された油、脂肪またはワックス成分1～10質量%、

カチオン性界面活性剤0.1～5質量%、

請求項1の式(I)で示されるビタミンB6誘導体0.05～2質量%

を水含有キャリヤー中に含むことを特徴とする、特に染色または漂白後に適用するための毛髪ケアローション。

【請求項11】毛髪ケアローションが、UV吸収剤の形でUV保護剤を更に含むことを特徴とする請求項10に記載の毛髪ケアローション。

【発明の詳細な説明】**【0001】****(技術分野)**

本発明は、毛髪ケラチンの組織および強度並びにヘアカラーの洗浄に対する堅牢度を改良するための、局所投与用製剤における、ビタミンB6およびそれらの誘導体の群に属する化合物の使用に関する。

【0002】**(背景技術)**

毛髪ケラチンは、例えば毛髪のパーマネントウェーブ、染色または漂白における、アルカリ、強い還元剤または酸化剤による通常の処理により組織的に損傷を受ける。そのような損傷は、重量損失、ケラチンの融点の低下、脆さの増加、くし通りの悪さ、毛髪の形状維持および豊かさの劣化に反映される。更に、組織的に損傷を受けた毛髪は、見かけ上、さえがなく光沢がない。

【0003】

この欠点を克服するために、ホルムアルデヒドおよびホルムアルデヒドドナー、S-アセチルコハク酸無水物、アンモニウムビニルホスホネート、アンモニウムホスフェート、ホウ酸、オキサゾリジン、還元糖、トコフェロール、または所謂オニック(オン)酸(例えば、グルコン酸)などの組織改良添加剤が、既に毛髪ケア製剤に加えられてきた。そのような添加剤は、ある程度効果的であるが、これらの効果は、ひどく損傷を受けた毛髪には、まだ十分でない。従って、パーマネントウェーブまたは染色処理後の毛髪の処理に適した組織改良添加剤を見出す必要性がまだある。

【0004】

ビタミンB6群に属するピリドキシン(ピリドキソール)および他の化合物は、再脂肪化を軽減させおよび毛髪育成を刺激するために、ヘアトニック中に使用することが既に提案されている。

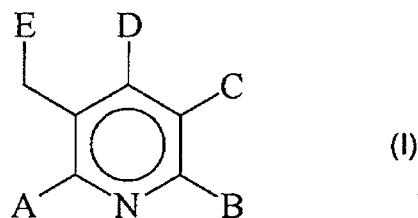
EP0678293 A2は、毛髪および皮膚処理用のピリドキシントリプロピオネートを含む局所用組成物を提案している。EP001079 A1は、活性要素としてピリドキシントリパルミテートを含む抗脂漏性化粧品組成物を記載している。

【0005】

(発明の開示)

本発明は、式(I)：

【化2】



[式中、

AおよびBは、互いに独立に、水素、ハロゲン、C_{1~4} アルキル基、C_{3~6} シクロアルキル基、C_{1~4} モノヒドロキシアルキル基、C_{2~4} オリゴヒドロキシアルキル基、C_{1~4} アミノアルキル基、-OR基、または-NR¹R² 基を表し、基中、R¹ およびR² は、互いに独立に、水素、C_{1~4} アルキル基、C_{1~4} モノヒドロキシアルキル基を表すか、或いは、R¹ およびR² は窒素原子と共に飽和環を形成する。

Cは、-OR基、-NR¹R²基、-OP(O)(OR³)₂基、C_{1~4} モノヒドロキシアルキル基、C_{2~4} オリゴヒドロキシアルキル基、またはC_{1~4} アルキル基を表す。

Dは、-OR基、カルボキシル基、C_{1~22} アルコキカルボニル基、ホルミル基、-CH₂OR基、または-CH₂NR₂基を表す。

Eは、-OR基、-OP(O)(OR³)₂基、C_{1~4} モノヒドロキシアルキル基、またはC_{2~4} オリゴヒドロキシアルキル基を表す。

Rは、水素、C_{1~4} アルキル基、C_{1~22} アシル基、ヒドロキシ-C_{2~22}-アシル基、C_{2~10} カルボキシアシル基、C_{3~10} オリゴカルボキシアシル基、オリゴカルボキシモノヒドロキシ-C_{3~10}-アシル基、オリゴカルボキシオリゴヒドロキシ-C_{3~10}-アシル基、C_{3~8} シクロアルキル基、C_{1~4} モノヒドロキシアルキル基、C_{2~4} オリゴヒドロキシアルキル基、

或いは、ヒドロキシ基、ニトロ基またはアミノ基を有することがあるアリール基、またはヘテロ芳香族基、 $-CH_2-CH_2-NR^1R^2$ 基（ R^1 および R^2 は前記に定義したとおりである）を表す。

R^3 は、水素または $C_{1\sim 5}$ のアルキル基を表す。】

で示されるビタミンB6誘導体、或いは、相当する生理学的に許容される塩の一つの、これら誘導体／塩を含む製剤の局所投与により、毛髪ケラチンの組織および強度並びにヘアカラーの洗浄に対する堅牢度を改良するための使用に関する。

【0006】

AおよびBの二つの基の一方が水素である式（I）に示される化合物が、好ましい。

AおよびBの二つの基の一方が水素であり、他方が $C_{1\sim 4}$ アルキル基である式（I）に示される化合物が、好ましい。

他の好ましい式（I）の化合物は、Cが、ヒドロキシ基、 $C_{1\sim 4}$ モノヒドロキシアルキル基または $C_{2\sim 4}$ オリゴヒドロキシアルキル基であるものである。

本発明によれば、Dが、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、 $-CH_2-NR_2$ 基またはホルミル基である式（I）の化合物が好ましい。

他の好ましい式（I）の化合物は、Eが、ヒドロキシ基または $-OP(O)(OH)_2$ 基であるものである。

【0007】

式（I）で示される特に好ましい化合物は、ピリドキシン（A=H、B=CH₃、C=OH、D=CH₂OH、E=OH）、ピリドキサール（A=H、B=CH₃、C=OH、D=CHO、E=OH）、ピリドキサール-5'-ホスフェート（A=H、B=CH₃、C=OH、D=CHO、E=OP(O)(OH)₂）およびピリドキサミン（A=H、B=CH₃、C=OH、D=CH₂NH₂、E=OH）である。

【0008】

本発明の化合物中の $C_{1\sim 4}$ アルキル基の例は、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基およびt-ブチル基である。好ましいアルキル基は、メチル基およびエチル基である。メチル基が特に好ましいアルキ

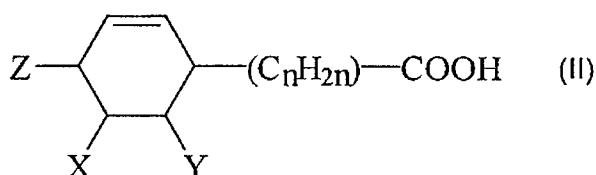
ル基である。好ましいC_{3~6} シクロアルキル基は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基である。シクロヘキシル基およびシクロペンチル基が特に好ましい基である。好ましいC_{1~4} モノヒドロキシアルキル基は、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基または4-ヒドロキシブチル基であって、ヒドロキシメチル基および2-ヒドロキシエチル基が特に好ましいモノヒドロキシアルキル基である。好ましいC_{2~4} オリゴヒドロキシアルキル基は、1, 2-ジヒドロキシエチル基である。好ましいC_{1~22} アシル基は、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カブリル基、ラウリル基、ミリストン基、パルミチル基、ステアリル基、リノリル基、ベヘニル基である。ヒドロキシーC_{2~22} -アシル基の例は、サリチル酸または乳酸である。好ましいC_{2~10} カルボキシアシル基は、例えば、マロン酸、コハク酸またはアジピン酸から誘導される。好ましいC_{3~10} オリゴカルボキシアシル基の一例は、グリセリン酸である。好ましいオリゴカルボキシモノヒドロキシーC_{3~10} -アシル基は、例えば、クエン酸、またはリンゴ酸から誘導される。好ましいオリゴカルボキシリゴヒドロキシーC_{3~10} -アシル基は、例えば酒石酸から誘導される。本発明によれば、好ましいハロゲン置換基は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素であって、塩素および臭素が特に好ましい。本発明において生物学的に許容される塩は、無機または有機の塩、例えば塩化水素酸塩、硫酸塩または臭化水素酸塩である。本発明において使用する他の用語は、ここで与えられる定義から導かれる。

【0009】

式(I)で示される化合物のエステル誘導体も、生理学的および毛髪組織改良特性を有する。これは、加水分解によりピリドキシンに転化され得るピリドキシンのエステルに特に当てはまる。更に、エステル誘導体は、非エステル化誘導体と比べて改良された脂溶性を有している。ピリドキシンのカルボン酸エステル誘導体の他の例は、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グリセリン酸、グリオキシル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、プロピオール酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エライジン酸、

マレイン酸、フマル酸、ムコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、カンファー酸、安息香酸、o-, p-, m-フタル酸、ナフト酸、トルイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロバ酸、ケイ皮酸、イソニコチン酸、ニコチン酸、ビカルバミン酸、4, 4'-ジシアノ-6, 6'-ビニコチン酸、8-カルバモイルオクタン酸、1, 2, 4, 6, 7-ナフタレンペント酢酸、マロンアルデヒド酸、4-ヒドロキシフタルアミド酸、1-ピラゾールカルボン酸、没食子酸、プロパントリカルボン酸、および、式(I I)：

【化3】



[式中、Zは、4~12個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキル基またはアルケニル基を示し、nは、4~12の数であり、XおよびYの二つの基のうち一方は、COOH基を示し、他方は、水素、メチル基またはエチル基である。]で示される化合物、更にシクロヘキセン環上に1~3個のメチル基またはエチル基を含む式(I I)で示されるジカルボン酸、およびシクロヘキセン環中の二重結合に水一分子の付加によりジカルボン酸(I I)から形式的に形成されるジカルボン酸からなる群から選ばれるジカルボン酸等のカルボン酸から誘導される。

【0010】

毛髪ケラチンに対するビタミンB6誘導体の組織改良効果は、ケラチンの融解挙動を高圧示差走査熱量計(H P-D S C)により、定量的に決定できる(実施例参照)。洗浄に対する毛髪の堅牢度の改良は、染色された未洗浄の毛髪と、染色され繰り返し洗浄された毛髪との間の色の違いを比色測定により定量的に決定できる。深刻な損傷を受けた毛髪がビタミンB6誘導体を含む組成物により処理された場合、これらの効果は特に顕著である。毛髪は、特に酸化または還元処理、例えば、酸化染料による染色、酸化剤による漂白、または例えバーマネット

ウェーブまたは強力なケラチン還元剤（例えば、チオグリコーレートや亜硫酸）

による毛髪のスムーサイジングなどにより深刻な損傷を受ける。

【0011】

従って、本発明は、酸化または還元処理の直後に、0.05～2質量%の量で式(I)で示されるビタミンB6誘導体を含む組成物により毛髪を後処理する、毛髪の酸化または還元処理方法にも関する。この後処理組成物は、シャンプー、リンス、毛髪ケアローション、セッティングローション、フォーム、毛髪ローション、スプレーであって良く、すなわちそれは、リンス除去製品でも残留製品でもよい。

組成物を毛髪の染色後に適用する場合、例えばそれは、水系毛髪ケアローションであってよい。パーマネントウェーブ処理の還元ステップの後に、後処理が行われる場合、ビタミンB6誘導体は、パーマネントウェーブ固定ローションに加えられて良い。しかし、後処理は、当然それ自体毛髪の酸化処理であるパーマネントウェーブ固定ステップの後に実施してもよい。この場合、ビタミンB6誘導体は、毛髪ケアローションの形で適用される。ビタミンB6誘導体を含む組成物は、酸化的染色後に毛髪ケアローションとして、またはパーマネントウェーブ固定用に好ましく使用される。ビタミンB6誘導体の他に、この製剤は、毛髪ケア製剤の処方に典型的に用いられ、毛髪や頭皮に親和性であるあらゆる成分を含んでもよい。

【0012】

パーマネントウェーブで酸化的固定用に使用される製剤は、例えば酸化剤として過酸化水素、および、水含有過酸化水素製剤を安定させるために通常用いられる安定剤を含む。H₂O₂を約0.5～3質量%含む水性H₂O₂製剤のpH値は、好ましくは2および4の間であり、無機酸（好ましくはリン酸）により調節される。しかし、好ましい酸化剤は、臭素酸ナトリウムまたは臭素酸カリウムである。これらの臭素酸塩は、1～10質量%の濃度で使用され、製剤は、4～7のpHに調節される。

酸化剤に加えて、これらのパーマネントウェーブ固定ローションは、他の成分、例えば界面活性剤、四級アンモニウム塩、カチオン性ポリマー、水溶性蛋白質

または蛋白質誘導体、香料、乳白剤等を含んでも良い。パーマネントウェーブ固定後に適用されるケアローションは、例えば、固定、状態調節、毛髪ケアまたは帯電防止成分、アルカリ土類金属、またはアルミ塩および他の成分を含んでよい。

【0013】

本発明の方法は、毛髪の酸化的染色および／または漂白に関連して毛髪ケラチンを組織的に改良するために特に重要である。従って、特に好ましい様態において、本発明は、

乳化された油、脂肪またはワックス成分 1～10 質量%
カチオン性界面活性剤 0.1～5 質量%
式(I)で示されるビタミンB6誘導体 0.2～2 質量%
を水含有キャリヤー中に含むことを特徴とする、特に毛髪の染色または漂白後に適用する毛髪ケアローションに関する。

【0014】

適当な油または脂肪成分は、パラフィン、シリコーン油、植物油、および動物性脂肪（トリグリセリド）、脂肪酸脂肪アルコールエステル（ワックスエステル）、短鎖アルコールの脂肪酸エステル、ジカルボン酸脂肪アルコールエステル、10～20個の炭素原子を有する直鎖および分岐アルコールおよびジオール、脂肪酸モノグリセリドおよび他の油、脂肪またはワックスである。

適当なカチオン性界面活性剤は、窒素原子に、無置換または置換されたアミノ基または四級アンモニウム基、一つまたは二つの相対的に長鎖のアルキル基、アシルアミノアルキル基またはアシロキシアルキル基、および三つのまでの短鎖アルキル基および場合によりベンジル基を含む化合物である。

【0015】

適当な四級アンモニウム界面活性剤の例は、
セチルトリメチルアンモニウムクロリド、
ラウリルジメチルベンジルアンモニウムプロミド、
ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、
ジステアロイロキシエチルジメチルアンモニウムメトキシスルフェート、

ココアシルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、

である。

他のカチオン性界面活性剤は、例えば、塩化水素酸塩または硫酸塩の形の、相対的に長鎖の第一、第二および第三アミンである。

【0016】

言及した成分に加えて、本発明の毛髪ケアローションは、例えば、非イオン性界面活性剤、および乳化剤（油および脂肪成分に対する）、水溶性蛋白質、蛋白質分解生成物または蛋白質誘導体、アミノ酸（例えば、セリン）、水溶性カチオン性ポリマー、硬化剤、皮膜形成ポリマー（例えば、ポリビニルピロリドン）、グルコース、および他の構造物、または頭皮ケア成分（例えば、パンテノール、トコフェロール、アラントイン）、樺またはカミルレ抽出物等の植物抽出物、抗ふけ剤、ビタミンB1（チアミン）、B2（リボフラビン）、B3（ニコチン酸、ニコチン酸アミド）、B7（ビオチン）、B12（シアノコバラミン）、C（アスコルビン酸）、E（酢酸トコフェロール）、香料、およびUV保護剤を含んで良い。

【0017】

UV保護剤は、太陽の有害な効果に対する毛髪ケラチンの長期間の保護にとって、特に重要である。従って、好ましい様態において、本発明の毛髪ケアローションは、好ましくは紫外線を吸収する物質の形のUV保護剤も含む。そのような物質は、水溶性または脂溶性のUV保護剤として、数多く市販されている。好ましい様態において、本発明のケアローションは、水溶性および脂溶性のUV保護剤の組み合わせを含む。

【0018】

適当な水溶性UV保護剤は、例えば、

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸

p-メトキシケイ皮酸ジエタノールアミン塩

p-アミノ安息香酸

2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸

サリチル酸トリエタノールアミン

p-トルエンスルホン酸ラウリル [3-(p-ジメチルアミノベンズアミド)プロピル]ジメチルアンモニウム
である。

【0019】

適当な脂溶性UV保護剤は、例えば、

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン
2-アミノ安息香酸メチルエステル
4-ビス-(2-ヒドロキシプロピル)-アミノ安息香酸エチルエステル
4-アミノ安息香酸-2, 3-ジヒドロキシプロピルエステル
アクリル酸2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニル
p-メトキシケイ皮酸-2-エチルヘキシルエステル
4-メチルベンジリデンカンファー
4-t-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン

である。

【0020】

本発明のケアローションは、好ましくは、乳化された油または脂肪成分の水中油エマルションであり、これは、毛髪から過剰の染料を洗い流すために用いられるか、または水により過剰の染料または過剰の漂白剤をすすぎ流した後、別のステップで毛髪に適用し、均一に分散される。

ケアローションが、毛髪上に残る(残留製品)場合、乳化された油または脂肪成分の含量は低く、好ましくは3質量%未満に保たれる。しかし、冷水によるすぎは、ケアローションによる処理後に通常行われる。

【0021】

(実施例)

以下の実施例は、本発明の説明を意図している。

1. ビタミンB6の局所投与における組織化効果の実例

1-1. 方法

H P-D S C (高圧示差走査熱量計)

熱分析的試験は、毛髪の結晶性 α -ヘリックス成分および非晶性マトリックス

を有する纖維状ケラチンとして人の毛髪纖維も属する二相系を特徴付けるのに特に適している。一方では、非晶性マトリックスのガラス転移および劣化挙動を調べることが出来、他方では、結晶性らせん相の融解挙動が重要な情報を提供する。熱分析的研究は、1899年に初めて記述された。蛋白質纖維の最初の示差熱分析(DTA)は、1950年代の終わりに行われた(F. Schwenker, J. H. Dusenbury, Text. Res. J. 1963, 30, 800ページ以下; W. D. Felix, M. A. McDowell, H. Eyring, 同書(1963), 33, 465頁以下)。それ以降に、例えばDTA、HP-DTA(高圧DTA)、およびDSC(示差走査熱量計)等の様々な熱分析的測定技術が、例えば、超収縮、らせんまたは変性過程の α - β 一相転移という現象の研究のために、ケラチン纖維に応用された。近年、IIP-DSCの方法が、特に、アーヘンのドイツ羊毛研究所(Deutsches Wollforschungsinstitut)で、ケラチン纖維を研究するために用いられた(F. J. Wortmann, H. Deutz, J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, 137頁以下)。IIP-DSCは、通常のDSCにおいて生じる熱分解効果に関連する問題、およびDTAを用いることによるデータの取得およびデータの解釈に伴う問題を解決する。DSC測定は、市販の圧密測定用カプセル中に、水と共に封入されたケラチンに対して実施される。ケラチン/水系において、HP-DSC分析装置によりもたらされる高い水蒸気圧が、100°Cを超える加熱で、密封された鋼鉄るつぼの中に発生する。人の毛髪纖維のHP-DSCサーモグラムと、通常のDSCサーモグラムとの間の重大な違いは、転移点および転移エンタルピーを再現する吸熱ピークが約90°C低温側にシフトすることである。これは、水が毛髪纖維の中に拡散後、水素結合や塩結合を弱めたり解裂したりすることにより、水が蛋白質の安定性を低下させ、そのため、ケラチンの「接着温度」が下がるといふ事実に由来する。水素結合および塩結合のみが、水のような超収縮剤により分解されるなら、その熱効果は可逆的である(超収縮)。しかし、例えばジスルフィド架橋のような共有結合が解裂する場合、その過程は不可逆となる。これは、人毛髪纖維が圧密測定用カプセル中で150°Cを超える水で加熱された場合に起こる。蛋白質中の α -らせん領域のランダム状態への転移と解される不可逆転移は吸熱ピークを与え、そのピーク位置が転移点または変性点さえ再現し、その面積が転移または変性のエンタルピー

を再現する。

【0022】

従って、繊維ケラチン（とくに人毛髪纖維中）の組織的および化学的状態変化も、直接的に示差走査熱量計（DSC）により検知できる。正確に定められた試験状態の下、人の毛髪纖維における熱量計により検出可能な過程は、サーモグラムの形で記録出来、ピーク位置、構造および面積に関しては、例えば毛髪纖維の化粧品処理により造られた内部および／または外部のパラメータの変化により正常／不正常転移に影響する指標として用いることが出来る。換言すれば、人の毛髪纖維の強度または損傷の情報を、ピーク位置（転移点）およびピーク面積（転移エンタルピー）に基づき、人の毛髪纖維のサーモグラムに記録された吸熱ピークから、得ることが出来る。

【0023】

例えば、ケラチン中の α ヘリックス変性に対するシスチン含量の影響の詳細な研究により、ケラチンの変性温度（転移温度）が、シスチン含量に従って直線的に上昇することが示された。マトリックス中のジスルフィド架橋の増加した割合の高い架橋度により、マトリックス領域の安定性向上の効果は、このマトリックス中に埋め込まれたヘリックスの転移を困難にし変性温度を上昇させる結果となることである。逆に、変性温度および変性エンタルピーの低下は、パーマネントウェーブまたは漂白または染色により処理された人毛髪纖維に一般に観測することが出来る（H. Deutz, Doktorarbeit, RWTH Aachen 1993）。

【0024】

1-2. 手順

人毛髪（Alkinco 6633およびAlkinco 6634）を、パーマネントウェーブ（Poly Lock extra starke Dauerwell市販製品；40分パーマネントウェーブ、10分固定）により故意に損傷した。両方の毛髪質の髪ふさ0.5gずつを、リノス後、10分間、表1に示した活性物質の1%水溶液により処理し、乾燥した。その後、活性物質を、（再）組織化効果について熱分析的に試験した。得られたケラチン融点を表1に示す。

【0025】

【表1】

ビタミンB6および誘導体による(再)組織化

活性物質 (水中1%)	Alkinco6633の ケラチン融点 [°C]	Alkinco6634の ケラチン融点 [°C]
パーマネントウェーブ された参照サンプル	143.5	149.8
ピリドキシン	144*	152.1
ピリドキサール	147.7	152
ピリドキサミン	147.9	152.2
ピリドキサール-5- ホスフェート	148.3	152.7

【0026】

Alkinco6633の場合にピリドキシン*による0.5°Cの融点上昇を除き、全ての効果は、統計的に顕著であった。

エマルジョン処方におけるピリドキシンの使用(応用例3.1)は、用いられた濃度に依存して増加する(再)組織化効果をも生み出した。この場合も、所望の効果を立証するために、上記のような特別な予備損傷され、および様々な濃度でピリドキシンを含む状態調節剤により二分間後処理した人毛髪(Alkinco6634)で、実験を実施した(応用例3.1)。結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

ビタミンB6の濃度の関数とした(再)組織化

状態調節剤 + x % ビタミンB6 による後処理	Alkinco6634 の ケラチン融点 [°C]
パーマネントウェーブ された参照サンプル	145.6
0%	145.9
0.2%	146.2
0.5%	146.5
1.0%	147.4

【0028】

ビタミンB6を0.2%使用して得られる効果でさえ、参照サンプルと比べて十分顕著である。

【0029】

2. ヘアカラーの洗浄に対する改良された堅牢度の立証

ビタミンB6および誘導体による、特に赤または紫の反射を伴うヘアカラーの洗浄に対する堅牢度の改良を、以下の試験により立証する。

人毛髪繊維(Kerling Naturweiss)を用いた。ひどく損傷した毛髪を模擬するために、毛髪繊維をそれらの先端で故意に損傷した(2×金髪染め、および2×パーマネントウェーブ)。人毛髪繊維を、酸化ヘアカラー(Poly Diadem 718-haselnut)により、使用指示書に従って赤褐色調に染色し、すぎ、その後5分間、活性物質すなわちビタミンB6または誘導体(参照例では活性物質を用いず)を2%含むリンス(応用例3.2)により後処理した。水洗および乾燥後、比色計測定(毛髪幹および先端に分けて)を実施し、6回洗浄後に繰り返した。全体の色差D E*(=サンプルまたは参照と、相当する未洗浄染色毛髪との間の色差)を表3に示した。より小さいD E*ほどシャンプーによる色落ちが小さく、洗浄に対する堅牢度が高い。

【0030】

【表3】

ビタミンB6および誘導体による洗浄に対する堅牢度の改良

毛髪サンプル	通常脱色された毛髪幹 のDE*	ひどい損傷の毛髪先端 のDE*
染色、未洗浄	0	0
染色、状態調節剤 活性物質なし 洗浄6回	3. 2	8. 7
染色、状態調節剤 2%ビタミンB6含有 洗浄6回	1. 8	5. 8
染色、状態調節剤 2%ピリドキサミン含有 洗浄6回	2. 7	5. 2

ヘアカラーの洗浄に対する増加した堅牢度が、特にひどく損傷した先端で、裸眼ではっきり見ることができる。

【0031】

3. 応用例（毛髪ケアローション）

【表4】

処方	3. 1	3. 2
パラフィン油	3. 0 質量%	2. 5 質量%
セチル／ステアリルアルコール	3. 0 質量%	2. 5 質量%
脂肪アルコール ($C_{12\sim 18}$)	0. 2 質量%	0. 2 質量%
ポリグリコールエーテル (9.5EO)		
パルミチン酸セチルエステル	0. 8 質量%	0. 8 質量%
蜜臍	0. 05 質量%	—
Escalol (商標) HP610	0. 1 質量%	—
Uvinul (商標) M40	0. 5 質量%	—
Dehyquart (商標) A	3. 0 質量%	3. 0 質量%
フェノキシエタノール	0. 6 質量%	0. 6 質量%
カミルレ留分	0. 6 質量%	—
メチルヒドロキシプロピル	0. 6 質量%	0. 6 質量%
セルロース		
p HB メチルエステル	0. 2 質量%	0. 2 質量%
p HB プロピルエステル	0. 1 質量%	0. 1 質量%
ピリドキシン	0~1. 0 質量%	2. 0 質量%
香料	0. 3 質量%	0. 15 質量%
水	100 (質量%) まで	100 (質量%) まで

【0032】

以下の市販製品を使用した：

Escalol (商標) HP610 : ドデシル [3-(p-ジメチルアミノベンズアミド)-プロピル] -ジメチルアンモニウム-p-トルエンスルホネートと、モノステアリン酸プロピレングリコール (QUAT min. 6.5%、H₂O: 12~18%)

Uvinul (商標) M40 : 2-ヒドロキシー-4-メトキシベンゾフェノン

Dehyquart (商標) A : セチルトリメチルアンモニウムクロリド (2.5%水中)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/06557
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/06 A61K7/13 A61K7/135		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 13 567 A (HENKEL) 9 October 1997 (1997-10-09) claims 1,8,9 page 2, line 5-15 page 5, line 1-25 page 6, line 61-66 page 7, line 12-50 ----- US 4 201 235 A (V.G.CIAVATTA) 6 May 1980 (1980-05-06) claims 1,4,6,8,10 column 4, line 55 -column 5, line 6 column 6, line 30-40 example 1 ----- -/-	1-11 1-10 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *U* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 22 November 2001		Date of mailing of the international search report 06/12/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Peeters, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 01/06557
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 98 51265 A (L'OREAL) 19 November 1998 (1998-11-19) claims 1,9,10 page 1, line 13-15 page 5, line 3-12 page 9, line 21-25 page 15, line 14-20 page 17, line 14-24 page 18, line 3-8 page 27 examples 1,6,10,11</p> <hr/> <p>US 5 681 554 A (D.CANNELL, N.NGUYEN) 28 October 1997 (1997-10-28) claims 1,9,16 column 1, line 4-7 column 2, line 65 -column 3, line 10 column 5, line 48-54 column 7, line 17-60</p> <hr/>	1-10
		1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No. PCT/EP 01/06557	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
DE 19613567	A 09-10-1997	DE 19613567 A1		09-10-1997	
US 4201235	A 06-05-1980	NONE			
WO 9851265	A 19-11-1998	US 6013250 A AU 4999197 A BR 9714720 A CN 1254276 A EP 0981318 A1 PL 336840 A1 WO 9851265 A1		11-01-2000 08-12-1998 20-06-2000 24-05-2000 01-03-2000 17-07-2000 19-11-1998	
US 5681554	A 28-10-1997	US 6013250 A		11-01-2000	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 E P (A T, B E, C H, C Y,
D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I
T, L U, M C, N L, P T, S E, T R), A U, B
R, C A, C N, C Z, H U, J P, N O, P L, R U
, S K, U S, V N

(72)発明者 フランク・ナウマン

ドイツ連邦共和国デー-40593デュッセル
ドルフ、ウルデンバッハ-アレー57番

(72)発明者 ホルスト・ヘフケス

ドイツ連邦共和国デー-40595デュッセル
ドルフ、カルローシュミットーシュトラー
セ113番

(72)発明者 オリヴァー・ブラベンダー

ドイツ連邦共和国デー-46049オーバーハ
ウゼン、ハイダーヘーフェン125番

Fターム(参考) 4C083 AA082 AA122 AC022 AC072
AC172 AC352 AC402 AC472
AC482 AC692 AC851 AC852
AD042 AD282 AD631 AD632
BB11 BB12 BB13 BB41 BB46
CC33 CC34 DD23 DD27 EE07
EE25 EE28 EE29